

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-033255

(43)Date of publication of application : 08.02.1994

---

(51)Int.Cl.

C23C 18/34

---

(21)Application number : 04-210812

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC  
AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 14.07.1992

(72)Inventor : MIURA FUSAYOSHI  
SUZUKI KENICHI  
CHIGUSA KOICHI

---

## (54) ELECTROLESS PLATING BATH

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the electroless plating bath which has high plating speed and enables to form the plated film with high phosphorus contents.

CONSTITUTION: This electroless plating bath consists of nickel ion, the reducing agent to reduce the nickel ion, at least one of malonic acid, hydroxycarboxylic acid, polyamine, amino acid, or salts thereof as the complexing agent to complex the nickel ion, and lead compd. and sulfate as addition agents. Because of the corporative reaction of the complexing agent and the addition agent, plating speed is allowed to increase and the plated film with high phosphorus content is obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonelectrolytic plating bath which is a plating bath for carrying out nonelectrolytic plating of the nickel alloy containing Lynn, and is characterized by consisting of at least one sort in the malonic acid as the reducing agent for returning nickel ion and nickel ion, and a complexing agent for complexing nickel ion, hydroxycarboxylic acid, polyamine, amino acid, or those salts, a lead compound, and a sulfate.

---

[Translation done.]

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the nonelectrolytic plating bath for forming the coat which consists of a nickel alloy containing Lynn in front faces, such as a metallic material and a nonmetal material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to give properties, such as corrosion resistance and abrasion resistance, to a metallic material, a nonmetal material, etc., covering the nickel alloy coat containing a lot of Lynn with plating on a front face is made. Especially the nonelectrolytic plating that does not use electrical energy has the merit that direct plating can be performed also to up to a nonconductor side while forming a uniform coat.

[0003] This nonelectrolytic plating covers the coat which consists of a nickel-Lynn alloy on the surface of a plated object by immersing plated objects, such as a metallic material and a nonmetal material, in the plating bath which consists of nickel ion and a reducing agent for returning this nickel ion.

[0004] Hereafter, the reaction of nonelectrolytic plating is explained. Although various kinds of things are used for the reducing agent under nonelectrolytic plating bath, the example using the hypophosphorous acid or hypophosphite currently generally used from viewpoints, such as economical efficiency and the stability of a bath, is explained. The plating reaction in this case is shown by formula (1) - (4).

[0005] Anode reaction (1)  $\text{PH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  cathode reaction (2)  $\text{nickel}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{nickel}$  (main reaction)

(3)  $\text{PH}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$  (side reaction)

(4)  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (side reaction)

[0006] If an anode reaction advances by the formula (1) and a cathode reaction advances by the formula (2) and (3) on the plated object front face under plating bath among this formula, the plating coat which the amount of Lynn becomes from the nickel-Lynn alloy which is about 2 - 15% will be obtained (mixed potential theory). The polarization curve of the anode reaction and cathode reaction based on this mixed potential theory is shown in drawing 1. The coordinate of (1) on a polarization curve and the intersection of (2) reactions is the plating rate  $V_0$ . And plating potential  $E_0$  It becomes.

[0007] Usually, the plating rate of non-electrolyzed nickel plating is less than [ of the plating rate of electric nickel plating / 1/several ], and development of the bath in which high-speed plating is more possible is desired. Moreover, the high plating coat of 11.5% of the weight or more of the Lynn content is nonmagnetic, the amount of Lynn has the advantage that corrosion resistance and abrasion resistance are high, and it is necessary to make pH into the low value of 4-5 for this high Lynn content plating coat formation. However, when pH is made low, there is a problem that a plating rate becomes small.

[0008] For this reason, the method of raising a plating rate is considered variously as follows. (b) (\*\*) which increases the rate of an anode reaction -- consider increasing the rate of anode ( $\text{H}_a$ ) and cathode both the reactions that increase the rate of a cathode reaction.

[0009] First, to the approach of increasing the rate of the anode reaction of (b), it is possible to make high concentration of the hypophosphorous acid ion of a under [ a bath ]. However, since reactions other than a desired deposit side become easy for hypophosphorous acid ion to occur in high concentration and a bath becomes unstable, there is a limitation in the concentration of hypophosphorous acid ion. Usually, as concentration of hypophosphorous acid ion, 0.5 mols/about 1 are limits.

[0010] Moreover, it is  $\text{H}^+$  so that clearly from a formula (1). Although making concentration of ion low and also making a reaction rate increase is considered, as shown in a formula (3) in this case, the Lynn content in a plating coat falls and membraneous quality deteriorates. Reactions other than a desired deposit side furthermore become easy to occur, and a bath becomes unstable. Therefore, a with a pH of five or less acid

field usually serves as a limitation.

[0011] If the plating bath for forming the nonmagnetic coat for following, for example, supporting the magnetic substance of a magnetic-disk substrate carries out Lynn concentration to 11.5% of the weight or more, as for a plating rate, 10 micrometer/hr extent will turn into a limit.

[0012] Next, as an approach of increasing the rate of the cathode reaction of (b), it is possible to make concentration of the nickel ion of a under [ a bath ] high. However, even if it raises the concentration of nickel ion beyond a certain limit, a cathode reaction does not increase, but since it becomes less economical, as for the concentration of nickel ion, 0.2 mols/about 1 are usually limits.

[0013] Moreover, a complexing agent which the reaction of a formula (2) promotes is used from changing greatly with classes of complexing agent made to have complexed so that a cathode reaction may not settle nickel ion. For example, if the complexing agent which forms nickel ion, such as EDTA and DTPA, and a stable complex is added to a bath, since the reaction rate of a formula (2) becomes extremely small, it is not desirable. Moreover, although monocarboxylic acid, such as an acetic acid and a formic acid, enlarges the reaction rate of a formula (2), the Lynn content in a coat will be reduced. On the other hand, since a malonic acid, hydroxycarboxylic acid, polyamine, amino acid, etc. form nickel ion and a complex with moderate stability, they can enlarge a plating rate, and they can also make Lynn content high. However, compared with EDTA, DTPA, etc., a bath becomes unstable. Although stabilizers, such as a lead compound, are added in order to cancel the instability of this bath, a stabilizer deposits preferentially into parts other than a desired deposit side, and by working as negative catalysis of the reaction of a formula (1), this stabilizer does not stabilize a bath and does not raise a plating rate. For example, when a lead compound is used as a stabilizer, if the addition and plating rate of a lead compound have negative correlation and the addition of a lead compound is made to increase, a plating rate falls, when extreme, a deposit of nickel may not take place partially, or a deposit of nickel may not take place at all. Therefore, a stabilizer is usually used by the concentration of several ppm or less.

[0014] Next, as an approach of increasing the rate of the anode of (Ha), and both the reactions of a cathode, it is possible to raise plating temperature. However, the boiling temperature of plating bath liquid is a limitation, and evaporation of moisture increases and it is not much hard coming to operate it at an elevated temperature by actuation under the usual atmospheric pressure. Therefore, about 95 degrees C is usually a limit.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, while a plating rate improves by the conventional nonelectrolytic plating method, it is difficult to raise the Lynn content of a plating coat.

[0016] This invention is made in view of the trouble of the above-mentioned conventional technique, and aims at offering the nonelectrolytic plating bath in which a plating rate can form the high plating coat of the Lynn content highly.

[0017]

[Means for Solving the Problem] This invention is a plating bath for carrying out nonelectrolytic plating of the nickel alloy containing Lynn, and is a nonelectrolytic plating bath characterized by consisting of at least one sort in the malonic acid as the reducing agent for returning nickel ion and nickel ion, and a complexing agent for complexing nickel ion, hydroxycarboxylic acid, polyamine, amino acid, or those salts, a lead compound, and a sulfate.

[0018]

[Function] According to this invention, at least one sort in a malonic acid, hydroxycarboxylic acid, polyamine, amino acid, or those salts is used as a complexing agent, and while a plating rate improves by adding a lead compound and a sulfate as an additive to a plating bath, the high plating coat of the Lynn content can be formed. Although this reason is not clear, it is guessed as follows.

[0019] First, since a cathode reaction is promoted as shown in drawing 2, the bath containing the above-mentioned complexing agent has a large plating rate. However, since the inclination of a bath which becomes unstable is strong, when it is going to make [ many / as possible ] the addition of the reducing agent of nickel ion and is going to raise a plating rate, a lead compound commits it as a stabilizer. Thereby, reactions other than a desired deposit side can be controlled.

[0020] However, since an anode reaction side becomes rate-limiting even if it does in this way and raises a plating rate, there is a limitation in improvement in a plating rate. It is thought that the sulfate further added as an additive promotes an anode reaction here. That is, since a sulfate has the catalysis of the anode reaction (the above-mentioned formula (1)) by the reducing agent of nickel ion in the nickel surface of metal which deposits, it is thought that a plating rate improves.

[0021] As the above-mentioned inference is shown in drawing 3, he can understand a sulfate addition bath from the fact that the potential of a deposit nickel surface of metal is \*\* compared with a sulfate additive-free

bath. Moreover, in order to work preferentially in the nickel surface of metal which deposited rather than the interior of plating liquid, the catalysis of such a sulfate of the stability of the plating liquid of a sulfate addition bath is good. compared with an additive-free case, nickel does not deposit in \*\*\*\* or nickel does not carry out the reduction deposit of it inside plating liquid.

[0022]

[Effect of the Invention] Highly, a plating rate can form the high plating coat of the Lynn content, and, moreover, the nonelectrolytic plating bath of this invention excels [ rate ] in bath stability.

[0023]

[Example] Hereafter, the example which made this invention more concrete is explained.

[0024] (Example) The nonelectrolytic plating bath of this invention consists of nickel ion, the reducing agent for returning nickel ion, a malonic acid, hydroxycarboxylic acid, polyamine and amino acid or the complexing agent that consists of at least one sort in those salts, a lead compound, and a sulfate.

[0025] As a source of supply of nickel ion, various kinds of nickel salt, for example, nickel hydroxide, nickel carbonate, a nickel sulfate, a nickel chloride, nickel amiosulfonate, ammonium nickel sulfate, etc. can be used. As the concentration, the range of 0.02–0.2 mols/l. is desirable as nickel<sup>2+</sup> ion. Since the plating rate is small in less than 0.02 mols/l., it is not practical. Moreover, since a plating rate does not increase even if it exceeds 1. in 0.2 mols /, it is not economical.

[0026] In addition, the compound ion which contains transition metals, such as transition-metals ion, such as Cu, Mn, little Zn, little Re, etc., or a tungstic acid, and a molybdic acid, besides nickel ion as a metal ion may be included. Electrical characteristics, a magnetic property, etc. of a plating coat can be changed by carrying out an eutectoid to nickel by using these ion as a metal.

[0027] As a reducing agent of nickel ion, although various kinds of things can be used, since hypophosphorous acid (HPH 2O<sub>2</sub>) or hypophosphite is the reduction which is generally easy to come to hand and is easy to carry out the eutectoid of the P into nickel coat, it is desirable. As hypophosphite, the salt of the fusibility of sodium hypophosphite (NaPH 2O<sub>2</sub>), a hypophosphorous acid potassium (KPH 2O<sub>2</sub>), calcium hypophosphite (calcium<sub>2</sub> PH 2O<sub>2</sub>), etc. is mentioned.

[0028] As concentration of this reducing agent, the range of 0.02–0.5 mols/l. is desirable. When a plating rate is small in less than 0.02 mols/l. and 1. is exceeded in 0.5 mols /, there is a possibility that a bath may become unstable.

[0029] Nickel is made to exist in the form of nickel<sup>2+</sup> ion, and a complexing agent is nickel (OH)<sub>2</sub>. It is for preventing precipitate. In this invention, at least one sort in a malonic acid, hydroxycarboxylic acid, polyamine, amino acid, or those salts is used as a complexing agent. As dicarboxylic acid other than a malonic acid, although there are an amber acid, boletic acid, a maleic acid, etc., these have the small reaction rate of a formula (2). Moreover, although generally added and used for other complexing agents as a mixed complexing agent bath, since the Lynn content of a sludge is low in a plating rate being small even if it adds a sulfate, it is unsuitable. Moreover, as hydroxycarboxylic acid, a glycolic acid, a lactic acid, an apple acid, a citric acid, a gluconic acid, etc. are mentioned, as polyamine, ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenehexamine, etc. are mentioned and imino 2 acetic acid, a glycine, an alanine, glutamic acid, an aspartic acid, etc. are mentioned as amino acid. Moreover, the salt of fusibility can also be used for water, such as salts, such as sodium of the above-mentioned malonic acid, hydroxycarboxylic acid, and amino acid, a potassium, and ammonium, or a sulfate of polyamine, and a hydrochloride.

[0030] As concentration of this complexing agent, it is the range of 0.02–1.0 mols/l., and, moreover, the nickel<sup>2+</sup> ion under plating bath and more than equimolar are desirable. When lower than the mol concentration of less than 0.02 mols [l. ] /or nickel<sup>2+</sup> ion, nickel is nickel (OH)<sub>2</sub>. There is a possibility that it becomes a hydroxide, and it may become easy to precipitate and a bath may become unstable. Moreover, when 1. is exceeded in 1.0 mols /, while it is uneconomical, the deposit reaction of the nickel of the above-mentioned formula (2) is controlled too much, and there is a possibility that a plating rate may fall.

[0031] Inorganic [ of fusibility ] or an organic compound can be used as a lead compound. Although lead acetate, formic-acid lead, etc. are mentioned and cay sulfamic acid lead, lead chloride, lead-nitrate, lead, etc. fluoride is mentioned as an inorganic compound as an organic compound, since solubility is large, it is desirable to use lead acetate and a lead nitrate.

[0032] As concentration of a lead compound, it is good to make it become the range of 0.1–2.0 ppm as Pb. In less than 0.01 ppm, the stabilization effect of the plating bath by lead compound addition is hard to be acquired. Moreover, if 2.0 ppm is exceeded, the non-deposited section of nickel may appear or plating may not deposit at all.

[0033] As a sulfate, the fusibility salt of the sulfate of an ammonium sulfate (NH<sub>4</sub>) (2 SO<sub>4</sub>) or alkali metal, and

alkaline earth metal is mentioned. For example, as a fusibility salt of the sulfate of alkali metal and an alkaline earth metal, lithium sulfate ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ), a sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), potassium sulfate ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), cesium sulfate ( $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ), magnesium sulfate ( $\text{MgSO}_4$ ), etc. are mentioned. Since the amount of ammonia volatilizes, pH falls during plating actuation, a plating rate decreases, or ammonia forms nickel ion and a complex and fusibility salts other than an ammonium sulfate do not control the reaction of a formula (2), they are [ among these ] desirable.

[0034] As concentration of this sulfate, l. is desirable in 0.05 mols /or more. There is little improvement effectiveness of a plating rate in less than 0.05 mols/l., and it is not practical.

[0035] The plating bath of this invention may add a surfactant, a stress reducer, a buffer for pH, etc. in addition to the above-mentioned component.

[0036] A surfactant is  $\text{H}_2$  which improves wettability with a plated object and is generated by side reaction. It is for promoting balking of the air bubbles of gas and preventing the defect of a pinhole etc., and minute amount addition may be carried out. If optimum dose addition of this surface active agent, especially the cationic surface active agent is carried out, the Lynn content can be made to increase without seldom lowering a plating rate.

[0037] Moreover, if the internal stress of a plating coat is high, in order to become a weak hard coat, or for adhesion with a base to fall and to decrease this, minute amount addition of the stress reducer may be carried out. As this stress reducer, saccharin, 1 and 5 naphthalene disulfon acid sodium, 1, 3, 6 naphthalene tris RUHON acid sodium, etc. are mentioned.

[0038] Moreover, a buffer for pH is for preventing that pH falls greatly and a plating rate falls during plating. As this buffer for pH, ammonium salt, a borate, a carbonate, an organic-acid salt, etc. are mentioned. As concentration of a buffer for pH, although 0.01–1 mol/about l are common, a role of the above-mentioned complexing agent is also played.

[0039] the general non-electrolytic nickel plating as a plated object in which plating processing by the nonelectrolytic plating bath of this invention is possible -- the same -- metallic materials, such as Fe, Cu, aluminum, Ti, and Si, aluminum  $2\text{O}_3$ , and  $\text{SiO}_2$  etc. -- it is applicable to wide range things, such as plastics, such as ceramics or polypropylene, and polyimide.

[0040] When preparing the plating bath of this invention, it is desirable to use the chemical, distilled water, or deionized water of a high grade. It is cautious of the amount of Pb(s) intermingled especially in a chemical.

[0041] There are the following approaches as an approach of adjusting the plating bath of this invention.

[0042] First, nickel salt and a complexing agent are melted to pure water (A liquid). On the other hand, hypophosphorous acid or hypophosphite is melted to pure water (B liquid). Next, Pb compound and the sulfate of an additive are melted in either A liquid or B liquid. A liquid and B liquid -- mixing -- the need -- responding -- additives, such as a surfactant and a stress reducer, -- further -- adding -- NaOH and  $\text{NH}_3$  Alkali solutions, such as water, HCl, and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc. -- it adjusts so that it may be set to pH predetermined from an acid. It is more desirable to mix A liquid and B liquid just before use, when long-term storage stability is considered. Moreover, lowering pH of the plating bath adjusted before use also has effectiveness in improvement in stability.

[0043] Hereafter, the example of this invention is explained.

[0044] (Example)

After performing zinc permutation processing etc. with alkali etching on the example 1 aluminum-containing-alloy plate (JISA1050) and performing pretreatment suitable for performing non-electrolyzed nickel alloy plating, 1hr plating was performed in this sample at 95 degrees C using the plating bath concerning this example.

[0045] It consists of a 0.08 mols [/l. ] nickel sulfate ( $\text{NiSO}_4$ ), 0.3 mols [/l. ] sodium hypophosphite, a 0.08 mols [/l. ] apple acid, a lead nitrate (0.5 ppm as Pb), and a sulfate (various concentration of this sulfate was changed) shown in drawing 4 as a plating bath composition. Moreover, pH of a plating bath is NaOH and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . It used and adjusted to 4.6.

[0046] The plating rate was calculated by having measured the thickness of the plating coat obtained by the plating bath concerning this example, and relation with the addition of a sulfate was investigated. The result is shown in drawing 4 . Moreover, the result of having investigated the Lynn content in a coat by EPMA analysis is shown in drawing 5 .

[0047] In addition, a sulfate was not added for the comparison, but except it, when galvanized using the plating bath (example 1 of a comparison) of the same presentation as the above, as shown in drawing 4 and drawing 5 , it was plating rate 5.8 micrometer/hr and Lynn content 11.3wt%.

[0048] Rather than the plating bath of the example of a comparison, it is 1.5 to 2.5 times the plating rate of

this, and, as for each plating bath of this example, the Lynn content also increased so that more clearly than drawing 4 and drawing 5 . And neither a deposit of the plating coat to an organ bath nor decomposition within bath liquid took place, but was a stable plating bath.

[0049] Moreover, when a lead nitrate was not added but it galvanized as an example 2 of a comparison using the plating bath of the same presentation as the above except it, using a 0.24 mols [ /l. ] sodium sulfate as a sulfate, it was not able to galvanize by decomposing a plating bath within several minutes.

[0050] It is PdCl<sub>2</sub> thin as pretreatment on an example 2Cu plate. 1hr plating was performed in the sample which carried out the permutation deposit of the Pd with the solution at 95 degrees C using the plating bath concerning this example.

[0051] It consists of a 0.08 mols [ /l. ] nickel chloride, 0.3 mols [ /l. ] sodium hypophosphite, lead acetate (0.5 ppm as Pb), a 0.4 mols [ /l. ] sodium sulfate, and an apple acid to which various concentration was changed as a plating bath composition. Moreover, pH of a plating bath is NaOH and H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. It used and adjusted to 4.6.

[0052] The relation between the plating rate at the time of using the plating bath of above-mentioned this example and the concentration of an apple acid is shown in drawing 6 . Moreover, the Lynn content is shown in drawing 7 .

[0053] In addition, for a comparison, a sodium sulfate is not added by the above-mentioned bath presentation, but the result at the time of galvanizing using the same plating bath (example 3 of a comparison) as the above-mentioned bath presentation is shown in drawing 6 and drawing 7 except it.

[0054] The plating bath of this example is understood that a plating rate is high compared with the thing of the example of a comparison, and the Lynn content is also high so that more clearly than drawing 6 and drawing 7 . Moreover, the plating bath of this example had the good stability under plating of 1hr.

[0055] After making Pd colloid adsorb with a conventional method on an example 3 - 21 glass epoxy group plate and being activated, 1hr plating was performed in this sample at 95 degrees C using the plating bath concerning this example.

[0056] It consists of a sulfate shown in NiSO<sub>4</sub> 0.08 mol/l., 0.3 mols [ /l. ] sodium hypophosphite, lead acetate (0.5 ppm as Pb) and Table 1, and Table 2 as a plating bath composition (examples 3-21). Moreover, pH of a plating bath is NaOH and H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. It used and adjusted to 4.6.

[0057] Moreover, for the comparison, a sulfate was not added by the above-mentioned bath presentation, but except it, the acetic acid was used for the same plating bath and same complexing agent as the above-mentioned bath presentation as dicarboxylic acid as amber acids other than a malonic acid, a maleic acid, or monocarboxylic acid, and it galvanized using the above-mentioned bath and the same plating bath (examples 4-16 of a comparison) except it.

[0058] The plating rate at the time of using the above-mentioned plating bath and the Lynn content in a plating coat were measured. The result is shown in Table 1 and Table 2.

[0059]

[Table 1]

	錯化剤(μl/l)	硫酸塩(μl/l)	めっき速度 (μm/hr)	めっき皮膜中の P含有率(wt%)	浴安定性
実施例 3	マロン酸 0.24	硫酸ナトリウム 0.2	16.6	11.8	良好
比較例 4	マロン酸 0.24	—	15.6	11.0	浴壁に Ni析出
実施例 4	マロン酸 0.24	硫酸ナトリウム 0.8	18.1	12.1	良好
“ 5	マロン酸 0.24 イソリンガミン 0.02	硫酸ナトリウム 0.4	14.0	12.1	良好
比較例 5	マロン酸 0.24 イソリンガミン 0.02	—	10.8	12.8	良好
実施例 6	マロン酸 0.24	硫酸リチウム 0.4	23.3	11.6	良好
“ 7	りんご酸 0.08	硫酸リチウム 0.16	10.1	11.5	良好
比較例 6	こはく酸 0.08	硫酸リチウム 0.16	12.0	9.8	良好
“ 7	マリン酸 0.08	硫酸リチウム 0.16	3.8	10.3	良好
実施例 8	りんご酸 0.08 マロン酸 0.16	硫酸リチウム 0.16	11.9	11.8	良好
“ 9	りんご酸 0.08 マロン酸 0.24	硫酸リチウム 0.16	10.7	12.1	良好
“ 10	りんご酸 0.08 乳酸 0.16	硫酸リチウム 0.16	10.0	11.5	良好
“ 11	りんご酸 0.08 乳酸 0.24	硫酸リチウム 0.16	10.6	11.5	良好
“ 12	りんご酸 0.08 グリコール酸 0.16	硫酸リチウム 0.16	10.0	11.5	良好
“ 13	りんご酸 0.08 グリコール酸 0.24	硫酸リチウム 0.16	9.5	11.7	良好
比較例 8	りんご酸 0.08 グリコール酸 0.16	—	7.4	12.0	良好
“ 9	りんご酸 0.08 グリコール酸 0.24	—	7.0	12.0	良好
“ 10	酢酸 0.08	硫酸リチウム 0.16	26.0	9.7	良好

[0060]

[Table 2]



	錯化剤(モル/l)	硫酸塩(モル/l)	めっき速度 ( $\mu\text{m/hr}$ )	めっき皮膜中の P含有率(wt%)	浴安定性
実施例14	グリシン 0.12	硫酸ナトリウム 0.2	6.1	12.5	良好
比較例11	グリシン 0.12	—	4.6	12.2	良好
実施例15	乳酸 0.4	硫酸ナトリウム 0.4	15.7	11.7	良好
比較例12	乳酸 0.4	—	13.2	10.9	良好
実施例16	乳酸 0.4	硫酸リチウム 0.4	16.8	11.7	良好
" 17	マロン酸 0.12	硫酸ナトリウム 0.4	18.7	11.5	良好
比較例13	マロン酸 0.12	—	12.1	10.8	良好
実施例18	乳酸 0.12	硫酸ナトリウム 0.4	13.3	11.8	良好
比較例14	乳酸 0.12	—	11.7	10.9	良好
実施例19	クエン酸 0.12	硫酸ナトリウム 0.4	6.4	13.0	良好
比較例15	クエン酸 0.12	—	4.7	13.1	良好
実施例20	エチレンジアミン 0.12	硫酸ナトリウム 0.4	7.1	12.9	良好
比較例16	エチレンジアミン 0.12	—	5.5	13.1	良好
実施例21	マロン酸 0.12	硫酸マグネシウム 0.4	14.0	11.5	良好

[0061] It turns out that the plating rate of the plating bath of this example is improving compared with the thing of the example of a comparison, and 11.5% of the weight or more of the high Lynn content is shown so that more clearly than Table 1 and Table 2. Moreover, the plating bath of this example was excellent also in bath stability.

[0062] After having etched the alumina plate of 22 – 2596% purity of examples with the conventional method, making Pd colloid adsorb and performing activation further, 1hr plating was performed in this sample at 95 degrees C using the plating bath concerning this example.

[0063] It consists of  $\text{NiSO}_4$  0.08 mol/l., 0.3 mols [l.] sodium hypophosphite, a lead nitrate (0.5 ppm as Pb), and a complexing agent and a sulfate as shown in Table 3 as a plating bath composition (examples 22–25). Moreover, for the comparison, a sulfate was not added by the above-mentioned bath presentation, but it galvanized using the same plating bath (examples 17–20 of a comparison) as the above-mentioned bath presentation except it.

[0064] The plating rate at the time of using the above-mentioned plating bath, the Lynn content in a plating coat, plating potential, and bath stability were measured and evaluated. The result is shown in Table 3.

[0065]

[Table 3]

	錯化剤(モル/l)	硫酸塩(モル/l)	めっき速度 ( $\mu\text{m/hr}$ )	めっき皮膜中の P含有量(wt%)	めっき電位 (vs SCE)	浴安定性
実施例22	グリシン 0.12	硫酸ナトリウム 0.4	6.1	12.5	-0.592	良好
比較例17	グリシン 0.12	—	4.6	12.2	-0.583	良好
実施例23	りんご酸 0.08 エチレンジアミン 0.08	硫酸リチウム 0.16	7.8	12.9	-0.626	良好
比較例18	りんご酸 0.08 エチレンジアミン 0.08	—	6.8	12.7	-0.622	良好
実施例24	マロン酸 0.24 エチレンジアミン 0.02	硫酸ナトリウム 0.4	14.0	12.1	-0.652	良好
比較例19	マロン酸 0.24 エチレンジアミン 0.02	—	10.8	12.8	-0.650	良好
実施例25	りんご酸 0.16	硫酸ナトリウム 0.4	11.5	12.1	-0.632	良好
比較例20	りんご酸 0.16	—	4.9	12.0	-0.616	良好

[0066] Compared with the thing of the example of a comparison, the plating rate of the plating bath of this example improved, and plating potential shifted to dozens of number - mV \*\*, and showed the catalyst effectiveness of a sulfate so that more clearly than Table 3. Moreover, the value also with the high Lynn content was shown.

[0067] Using the plating bath which starts the sample of example 26 - 28 one side copper-clad epoxy glass laminate at this example, the aluminium wire was contacted, the reaction was started, pH was changed into 4-6, and 1hr plating was performed at 95 degrees C.

[0068] As a plating bath composition, it consists of l. in any 0.12 mols /of  $\text{NiSO}_4$  0.08 mol/l., a lead nitrate (0.5 ppm as Pb),  $\text{LiSO}_4$  0.4 mol/l. and an apple acid, a malonic acid, and a citric acid (examples 26-28).

[0069] Moreover, it is  $\text{LiSO}_4$  by the above-mentioned bath presentation because of a comparison. It did not add but galvanized using the same plating bath (examples 21-23 of a comparison) as the above-mentioned bath presentation except it.

[0070] The plating rate at the time of using the above-mentioned plating bath was measured. The result is shown in drawing 8 (apple acid addition bath), drawing 9 (malonic-acid addition bath), and drawing 10 (citric-acid addition bath).

[0071] It turns out that the plating bath of a plating rate of this example is improving compared with the thing of the example of a comparison so that more clearly than drawing 8 - drawing 10 .

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-33255

(43)公開日 平成 6年(1994) 2月 8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 2 3 C 18/34

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-210812

(22)出願日 平成 4年(1992) 7月14日

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の 1

(71)出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地

(72)発明者 三浦 房美

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の 1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 鈴木 憲一

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の 1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無電解めっき浴

(57)【要約】

【目的】 めっき速度が高く、しかもリン含有率が高いめっき皮膜を形成することができる無電解めっき浴を提供する。

【構成】 ニッケルイオンと、該ニッケルイオンを還元するための還元剤と、該ニッケルイオンを錯化するための錯化剤としてのマロン酸、ヒドロキシカルボン酸、ポリアミン、アミノ酸、またはそれらの塩のうちの少なくとも 1 種と、添加剤としての鉛化合物および硫酸塩とよりなる無電解めっき浴。上記錯化剤と添加剤とが共同して作用するため、めっき速度が向上し、しかもリン含有率の高いめっき皮膜を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リンを含むニッケル合金を無電解めっきするためのめっき浴であって、ニッケルイオンと、ニッケルイオンを還元するための還元剤と、ニッケルイオンを錯化するための錯化剤としてのマロン酸、ヒドロキシカルボン酸、ポリアミン、アミノ酸、またはそれらの塩のうちの少なくとも1種と、鉛化合物と、硫酸塩とよりなることを特徴とする無電解めっき浴。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属材料、非金属材料等の表面にリンを含むニッケル合金よりなる皮膜を形成するための無電解めっき浴に関するものである。

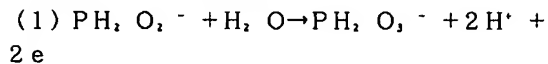
## 【0002】

【従来の技術】金属材料、非金属材料等に耐食性、耐摩耗性等の特性を付与するために多量のリンを含むニッケル合金皮膜をめっきにより表面に被覆することがなされている。特に、電気エネルギーを使用しない無電解めっきは、均一な皮膜を形成するとともに不導体面上へも直接のめっきができるというメリットがある。

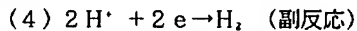
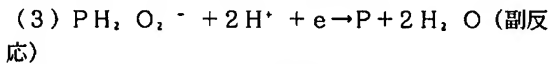
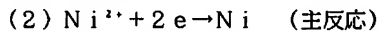
【0003】この無電解めっきは、ニッケルイオンと、該ニッケルイオンを還元するための還元剤とよりなるめっき浴に金属材料、非金属材料等の被めっき物を浸漬することにより被めっき物の表面にニッケル-リン合金よりなる皮膜を被覆するものである。

【0004】以下、無電解めっきの反応を説明する。無電解めっき浴中の還元剤には、各種のものが使用されているが、経済性、浴の安定性等の観点より一般に使用されている次亜リン酸または次亜リン酸塩を用いる例について説明する。この場合のめっき反応は、式(1)～

## 【0005】アノード反応



## カソード反応



【0006】この式のうち、めっき浴中の被めっき物表面でアノード反応が式(1)、カソード反応が式

(2)、(3)により進行するとリン量が2～15%程度のニッケル-リン合金よりなるめっき皮膜が得られる(混成電位説)。この混成電位説に基づいたアノード反応とカソード反応との分極曲線を図1に示す。分極曲線上の(1)、(2)反応の交点の座標がめっき速度V、およびめっき電位E、となる。

【0007】通常、無電解ニッケルめっきのめっき速度は電気ニッケルめっきのめっき速度の数分の1以下であ

り、より高速めっきが可能な浴の開発が望まれている。また、リン量が11.5重量%以上のリン含有率の高いめっき皮膜は非磁性で、耐食性、耐摩耗性が高いという利点を有しており、この高リン含有めっき皮膜形成のためにpHを4～5の低い値にする必要がある。しかし、pHを低くするとめっき速度が小さくなるという問題がある。

【0008】このため、めっき速度を向上させる方法が以下のように種々考えられている。(イ)アノード反応の速度を増大させる、(ロ)カソード反応の速度を増大させる、(ハ)アノード、カソード両反応の速度を増大させるということが考えられている。

【0009】まず、(イ)のアノード反応の速度を増大させる方法には、浴中の次亜リン酸イオンの濃度を高くすることが考えられる。しかしながら、次亜リン酸イオンが高濃度では、所望の析出面以外での反応が起こりやすくなり、浴が不安定となるため次亜リン酸イオンの濃度には限界がある。通常、次亜リン酸イオンの濃度としては0.5モル/l程度が限度である。

【0010】また、式(1)から明らかなように、 $\text{H}^+$ イオンの濃度を低くして反応速度を増加させることも考えられるが、この場合、式(3)から分かるようにめっき皮膜中のリン含有率が低下して膜質が低下する。さらに所望の析出面以外での反応が起こりやすくなり、浴が不安定となる。そのため、通常、pH5以下の酸性領域が限界となる。

【0011】従って、例えば、磁気ディスク基板の磁性体を支持するための非磁性皮膜を形成するためのめっき浴は、リン濃度を11.5重量%以上にするめっき速度は10 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 程度が限度となる。

【0012】次に、(ロ)のカソード反応の速度を増大させる方法としては、浴中のニッケルイオンの濃度を高くすることが考えられる。しかし、ある限度以上にニッケルイオンの濃度を上げてもカソード反応は増大せず、経済的でなくなるため、通常ニッケルイオンの濃度は0.2モル/l程度が限度である。

【0013】また、カソード反応はニッケルイオンを沈殿させないように錯化させてある錯化剤の種類によって大きく異なることより、式(2)の反応が促進するような錯化剤が使用されている。例えば、EDTA、DTPA等のニッケルイオンと安定な錯体を形成する錯化剤を浴に添加すると、式(2)の反応速度が極端に小さくなるため好ましくない。また、酢酸、ギ酸等のモノカルボン酸は式(2)の反応速度を大きくするが、皮膜中のリン含有率を低下させてしまう。一方、マロン酸、ヒドロキシカルボン酸、ポリアミン、アミノ酸等はニッケルイオンと適度の安定性を持つ錯体を形成するためめっき速度を大きくし、かつリン含有率も高くすることができる。しかし、EDTA、DTPA等比べて浴は不安定となる。この浴の不安定を解消するため鉛化合物等の安

定剤を添加しているが、この安定剤は、所望の析出面以外の部分に安定剤が優先的に析出し、式(1)の反応の負触媒として働くことにより浴を安定化させるものであってめっき速度を向上させるものではない。例えば、安定剤として鉛化合物を使用した場合、鉛化合物の添加量とめっき速度とは負の相関があり、鉛化合物の添加量を増加させるとめっき速度は低下し、極端な場合ニッケルの析出が部分的に起こらなかったり、全くニッケルの析出が起こらないことがある。従って、通常、安定剤は数ppm以下の濃度で使用される。

【0014】次に、(ハ)のアノード、カソードの両反応の速度を増大させる方法としては、めっき温度を上げることが考えられる。しかし、通常の大気圧下での操作では、めっき浴液の沸騰温度が限界であり、あまり高温では水分の蒸発が多くなり、操作しにくくなる。従って、通常95℃程度が限度である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の無電解めっき法では、めっき速度が向上するとともに、めっき皮膜のリン含有率を高めることは困難である。

【0016】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、めっき速度が高く、かつリン含有率の高いめっき皮膜を形成することができる無電解めっき浴を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、リンを含有するニッケル合金を無電解めっきするためのめっき浴であって、ニッケルイオンと、ニッケルイオンを還元するための還元剤と、ニッケルイオンを錯化するための錯化剤としてのマロン酸、ヒドロキシカルボン酸、ポリアミン、アミノ酸、またはそれらの塩のうちの少なくとも1種と、鉛化合物と、硫酸塩とよりなることを特徴とする無電解めっき浴である。

【0018】

【作用】本発明によれば、錯化剤としてマロン酸、ヒドロキシカルボン酸、ポリアミン、アミノ酸、またはそれらの塩のうちの少なくとも1種を使用し、めっき浴へ添加剤として鉛化合物および硫酸塩を添加することによりめっき速度が向上するとともにリン含有率の高いめっき皮膜を形成することができる。この理由は明確にはなっていないが、以下のように推測される。

【0019】まず、上記錯化剤を含む浴は、図2に示すように、カソード反応が促進されるためにめっき速度が大きい。しかしながら、浴は不安定となる傾向が強いためニッケルイオンの還元剤の添加量をできるだけ多くしてめっき速度を向上させようとする場合、鉛化合物が安定剤として働く。これにより、所望の析出面以外での反応を抑制することができる。

【0020】ただし、このようにしてめっき速度を向上させてもアノード反応側が律速となるためめっき速度向

上には限界がある。ここに、さらに添加剤として添加した硫酸塩がアノード反応を促進させるものと考えられる。すなわち、硫酸塩が、析出するニッケル金属表面において、ニッケルイオンの還元剤によるアノード反応(上記式(1))の触媒作用を持つため、めっき速度が向上するものと考えられる。

【0021】上記推論は、図3に示すように、硫酸塩添加浴は硫酸塩無添加浴に比べて析出ニッケル金属表面の電位が卑になっているという事実より理解できる。また、このような硫酸塩の触媒作用は、めっき液内部よりも析出したニッケル金属表面において優先的に働くため、硫酸塩添加浴のめっき液の安定性は無添加の場合に比べて良好であり、浴壁にニッケルが析出したり、めっき液内部でニッケルが還元析出したりすることがない。

【0022】

【発明の効果】本発明の無電解めっき浴は、めっき速度が高く、かつリン含有率の高いめっき皮膜を形成することができ、しかも浴安定性に優れる。

【0023】

20 【実施例】以下、本発明をより具体的にした具体例を説明する。

【0024】(具体例)本発明の無電解めっき浴は、ニッケルイオンと、ニッケルイオンを還元するための還元剤と、マロン酸、ヒドロキシカルボン酸、ポリアミン、アミノ酸、またはそれらの塩のうちの少なくとも1種よりなる錯化剤と、鉛化合物と、硫酸塩とよりなるものである。

【0025】ニッケルイオンの供給源としては、各種のニッケル塩、例えば水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、スルファミン酸ニッケル、硫酸ニッケルアンモニウム等が使用できる。その濃度としては、 $Ni^{2+}$ イオンとして0.02~0.2モル/lの範囲が望ましい。0.02モル/l未満では、めっき速度が小さいため実用的ではない。また、0.2モル/lを超えてもめっき速度が増大しないため経済的でない。

40 【0026】なお、金属イオンとしては、ニッケルイオンの他に少量のCu、Mn、Zn、Re等の遷移金属イオン、あるいはタングステン酸、モリブデン酸等の遷移金属を含有する化合物イオンを含んでいてもよい。これらのイオンを金属としてニッケルと共析することでめっき皮膜の電気的特性や磁気的特性等を変化させることができる。

【0027】ニッケルイオンの還元剤としては、各種のものが使用できるが、次亜リン酸( $HPH_2O_2$ )あるいは次亜リン酸塩が、一般的に入手しやすく、PをNi皮膜中に共析しやすい還元であるため望ましい。次亜リン酸塩としては、次亜リン酸ナトリウム( $NaPH_2O_2$ )、次亜リン酸カリウム( $KPH_2O_2$ )、次亜リン酸カルシウム( $Ca(PH_2O_2)_2$ )等の可溶性の塩

が挙げられる。

【0028】該還元剤の濃度としては、0.02～0.5モル/lの範囲が望ましい。0.02モル/l未満では、めっき速度が小さく、0.5モル/lを越えると浴が不安定となるおそれがある。

【0029】錯化剤は、ニッケルを $Ni^{2+}$ イオンの形で存在させ $Ni(OH)_2$ の沈殿を防止するためのものである。本発明では、錯化剤として、マロン酸、ヒドロキシカルボン酸、ポリアミン、アミノ酸、またはそれらの塩のうちの少なくとも1種を使用する。マロン酸以外のジカルボン酸としては、こはく酸、フマル酸、マレイン酸等があるが、これらは、式(2)の反応速度が小さい。また、一般に混合錯化剤浴として他の錯化剤に添加して用いられているが、硫酸塩を添加してもめっき速度が小さかったり、析出物のリン含有率が低いため、不適当である。また、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、りんご酸、クエン酸、グルコン酸等が挙げられ、ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等が挙げられ、アミノ酸としては、イミノ2酢酸、グリシン、アラニン、グルタミン酸、アスパラギン酸等が挙げられる。また、上記マロン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノ酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩、あるいはポリアミンの硫酸塩、塩酸塩等の水に可溶性の塩も使用することができる。

【0030】該錯化剤の濃度としては、0.02～1.0モル/lの範囲で、しかもめっき浴中の $Ni^{2+}$ イオンと等モル以上が望ましい。0.02モル/l未満または $Ni^{2+}$ イオンのモル濃度より低いと $Ni$ が $Ni(OH)_2$ の水酸化物となって沈殿しやすくなり、浴が不安定となるおそれがある。また、1.0モル/lを越えると、不経済であるとともに上記式(2)のニッケルの析出反応を過度に抑制し、めっき速度が低下するおそれがある。

【0031】鉛化合物としては、可溶性の無機または有機化合物を使用することができる。有機化合物としては、酢酸鉛、辛酸鉛等が挙げられ、無機化合物としては、スルファミン酸鉛、塩化鉛、硝酸鉛、ケイフッ化鉛等が挙げられるが、溶解性が大きいことから酢酸鉛、硝酸鉛を使用するのが望ましい。

【0032】鉛化合物の濃度としては、Pbとして0.1～2.0ppmの範囲となるようにするのがよい。0.01ppm未満では、鉛化合物添加によるめっき浴の安定化効果は得られにくい。また、2.0ppmを越えると、ニッケルの未析出部が現れたり、めっきが全く析出しなかったりすることがある。

【0033】硫酸塩としては、硫酸アンモニウム( $(NH_4)_2SO_4$ )、あるいはアルカリ金属、アルカリ土類金属の硫酸塩の可溶性塩が挙げられる。例えば、アル

カリ金属、アルカリ土類金属の硫酸塩の可溶性塩としては、硫酸リチウム( $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ )、硫酸ナトリウム( $Na_2SO_4$ )、硫酸カリウム( $K_2SO_4$ )、硫酸セシウム( $Cs_2SO_4$ )、硫酸マグネシウム( $MgSO_4$ )等が挙げられる。これらのうち、硫酸アンモニウム以外の可溶性塩はめっき操作中にアンモニア分が揮発してpHが低下し、めっき速度が減少したり、アンモニウムがニッケルイオンと錯体を形成し、式(2)の反応を抑制することがないので好ましい。

【0034】該硫酸塩の濃度としては、0.05モル/l以上が望ましい。0.05モル/l未満では、めっき速度の向上効果が少なく実用的ではない。

【0035】本発明のめっき浴は、上記成分以外に界面活性剤、応力減少剤、pH緩衝剤等を添加してもよい。

【0036】界面活性剤は、被めっき物との濡れ性を改良し、副反応で生成する $H_2$ ガスの気泡の離脱を促進してピンホール等の欠陥を防止するためのものであり、微量添加してもよい。この界面活性剤、特にカチオン性界面活性剤を適量添加するとめっき速度をあまり下げずにリン含有率を増加させることができる。

【0037】また、めっき皮膜の内部応力が高いともろく硬い皮膜となったり、素地との密着性が低下することがあり、これを減少するために応力減少剤を微量添加してもよい。該応力減少剤としては、サッカリン、1・5ナフタレン・ジスルホン酸ナトリウム、1・3・6ナフタレントリスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0038】また、pH緩衝剤は、めっき中にpHが大きく低下してめっき速度が低下するのを防止するためのものである。該pH緩衝剤としては、アンモニウム塩、ホウ酸塩、炭酸塩、有機酸塩等が挙げられる。pH緩衝剤の濃度としては、0.01～1モル/l程度が一般的であるが、上記錯化剤としての役割も果たす。

【0039】本発明の無電解めっき浴によりめっき処理可能な被めっき物としては、一般的な無電解 $Ni$ めっきと同様にFe、Cu、Al、Ti、Si等の金属材料、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 等のセラミックス、あるいはポリプロピレン、ポリイミド等のプラスチック等の広範囲のものに適用できる。

【0040】本発明のめっき浴を調製する場合、高純度の薬品と蒸留水または脱イオン水を使用することが望ましい。特に薬品中に混在するPb量に注意する。

【0041】本発明のめっき浴を調整する方法として以下の方法がある。

【0042】まず、ニッケル塩と錯化剤とを純水に溶かす(A液)。一方、次亜リン酸または次亜リン酸塩を純水に溶かす(B液)。次に、添加剤のPb化合物と硫酸塩をA液またはB液のどちらかに溶かす。A液とB液とを混合し、必要に応じて界面活性剤、応力減少剤等の添加剤をさらに加え、NaOH、 $NH_3$ 水等のアルカリ溶液とHCl、 $H_2SO_4$ 等の酸で所定のpHになるよう

調整する。長期の貯蔵安定性を考えた場合には、A液とB液は使用直前に混合した方が望ましい。また、使用前まで、調整しためっき浴のpHを下げておくことも安定性の向上に効果がある。

【0043】以下、本発明の実施例を説明する。

【0044】(実施例)

#### 実施例1

アルミ合金板(JISA1050)上にアルカリエッチングと亜鉛置換処理等を施し、無電解ニッケル合金めっきを行うに適した前処理を施した後、この試料に本実施例にかかるめっき浴を用いて95℃で1hrめっきを行った。

【0045】めっき浴組成としては、硫酸ニッケル( $\text{NiSO}_4$ )0.08モル/l、次亜リン酸ナトリウム0.3モル/l、りんご酸0.08モル/l、硝酸鉛(Pbとして0.5ppm)、および図4に示す硫酸塩(該硫酸塩の濃度は種々変化させた)よりなる。また、めっき浴のpHはNaOHと $\text{H}_2\text{SO}_4$ を用いて4.6に調整した。

【0046】本実施例にかかるめっき浴により得られためっき皮膜の厚さを測定してめっき速度を計算し、硫酸塩の添加量との関係を調べた。その結果を図4に示す。また、EPMA分析にて皮膜中のリン含有率を調べた結果を図5に示す。

【0047】なお、比較のため、硫酸塩を添加せず、それ以外は上記と同様な組成のめっき浴(比較例1)を用いてめっきしたところ、図4、図5に示すようにめっき速度5.8 $\mu\text{m/hr}$ 、リン含有率11.3wt%であった。

【0048】図4、図5より明らかなように、本実施例のめっき浴は、いずれも比較例のめっき浴よりも1.5~2.5倍のめっき速度であり、リン含有率も高まった。しかも浴槽へのめっき皮膜の析出や浴液内での分解は起こらず安定なめっき浴であった。

【0049】また、比較例2として、硫酸塩として硫酸ナトリウム0.24モル/lを用い、硝酸鉛を添加せず、それ以外は上記と同様な組成のめっき浴を用いてめっきを行ったところ、数分以内にめっき浴は分解してしまい、めっきを行うことができなかった。

【0050】実施例2

Cu板上に前処理として希薄なPdCl<sub>2</sub>溶液でPdを

置換析出させた試料に、本実施例にかかるめっき浴を用いて95℃で1hrめっきを行った。

【0051】めっき浴組成としては、塩化ニッケル0.08モル/l、次亜リン酸ナトリウム0.3モル/l、酢酸鉛(Pbとして0.5ppm)、硫酸ナトリウム0.4モル/l、および濃度を種々変化させたりんご酸よりなる。また、めっき浴のpHはNaOHと $\text{H}_2\text{SO}_4$ を用いて4.6に調整した。

【0052】上記本実施例のめっき浴を使用した際のめっき速度とりんご酸の濃度との関係を図6に示す。また、リン含有率を図7に示す。

【0053】なお、比較のため、上記浴組成で硫酸ナトリウムを添加せず、それ以外は上記浴組成と同様なめっき浴(比較例3)を使用してめっきした際の結果を図6、図7に示す。

【0054】図6、図7より明らかなように、本実施例のめっき浴は、比較例のものに比べてめっき速度が高く、リン含有率も高いことが分かる。また、本実施例のめっき浴は、1hrのめっき中の安定性が良好であった。

【0055】実施例3~21

ガラスエポキシ基板上に常法によりPdコロイドを吸着させて活性化した後、この試料に本実施例にかかるめっき浴を用いて95℃で1hrめっきを行った。

【0056】めっき浴組成としては、 $\text{NiSO}_4$ 0.08モル/l、次亜リン酸ナトリウム0.3モル/l、酢酸鉛(Pbとして0.5ppm)、および表1、表2に示す硫酸塩よりなる(実施例3~21)。また、めっき浴のpHはNaOHと $\text{H}_2\text{SO}_4$ を用いて4.6に調整した。

【0057】また、比較のため、上記浴組成で硫酸塩を添加せず、それ以外は上記浴組成と同様なめっき浴および錯化剤にジカルボン酸としてマロン酸以外のこはく酸、マレイン酸、またはモノカルボン酸として酢酸を用い、それ以外は上記浴と同様なめっき浴(比較例4~16)を使用してめっきした。

【0058】上記めっき浴を使用した際のめっき速度およびめっき皮膜中のリン含有量を測定した。その結果を表1、表2に示す。

【0059】

【表1】

	錯化剤(モル/l)	硫酸塩(モル/l)	めっき速度 ( $\mu\text{m/hr}$ )	めっき皮膜中の P含有率(wt%)	浴安定性
実施例 3	マロン酸 0.24	硫酸ナトリウム 0.2	16.6	11.8	良好
比較例 4	マロン酸 0.24	—	15.6	11.0	浴壁に Ni析出
実施例 4	マロン酸 0.24	硫酸ナトリウム 0.8	18.1	12.1	良好
" 5	マロン酸 0.24 エチレンジアミン 0.02	硫酸ナトリウム 0.4	14.0	12.1	良好
比較例 5	マロン酸 0.24 エチレンジアミン 0.02	—	10.8	12.8	良好
実施例 6	マロン酸 0.24	硫酸リチウム 0.4	23.3	11.6	良好
" 7	りんご酸 0.08	硫酸リチウム 0.16	10.1	11.5	良好
比較例 6	こはく酸 0.08	硫酸リチウム 0.16	12.0	9.8	良好
" 7	マリン酸 0.08	硫酸リチウム 0.16	3.8	10.3	良好
実施例 8	りんご酸 0.08 マロン酸 0.16	硫酸リチウム 0.16	11.9	11.8	良好
" 9	りんご酸 0.08 マロン酸 0.24	硫酸リチウム 0.16	10.7	12.1	良好
" 10	りんご酸 0.08 乳酸 0.16	硫酸リチウム 0.16	10.0	11.5	良好
" 11	りんご酸 0.08 乳酸 0.24	硫酸リチウム 0.16	10.6	11.5	良好
" 12	りんご酸 0.08 グリコール酸 0.16	硫酸リチウム 0.16	10.0	11.5	良好
" 13	りんご酸 0.08 グリコール酸 0.24	硫酸リチウム 0.16	9.5	11.7	良好
比較例 8	りんご酸 0.08 グリコール酸 0.16	—	7.4	12.0	良好
" 9	りんご酸 0.08 グリコール酸 0.24	—	7.0	12.0	良好
" 10	酢酸 0.08	硫酸リチウム 0.16	26.0	9.7	良好



11

12

	錯化剤(モル/l)	硫酸塩(モル/l)	めっき速度 ( $\mu\text{m/hr}$ )	めっき皮膜中の P含有率(wt%)	浴安定性
実施例14	グリシン 0.12	硫酸ナトリウム 0.2	6.1	12.5	良好
比較例11	グリシン 0.12	—	4.6	12.2	良好
実施例15	乳酸 0.4	硫酸ナトリウム 0.4	15.7	11.7	良好
比較例12	乳酸 0.4	—	13.2	10.9	良好
実施例16	乳酸 0.4	硫酸リチウム 0.4	16.8	11.7	良好
“ 17	マロン酸 0.12	硫酸ナトリウム 0.4	18.7	11.5	良好
比較例13	マロン酸 0.12	—	12.1	10.8	良好
実施例18	乳酸 0.12	硫酸ナトリウム 0.4	13.3	11.8	良好
比較例14	乳酸 0.12	—	11.7	10.9	良好
実施例19	クエン酸 0.12	硫酸ナトリウム 0.4	6.4	13.0	良好
比較例15	クエン酸 0.12	—	4.7	13.1	良好
実施例20	エチレンジアミン 0.12	硫酸ナトリウム 0.4	7.1	12.9	良好
比較例16	エチレンジアミン 0.12	—	5.5	13.1	良好
実施例21	マロン酸 0.12	硫酸マグネシウム 0.4	14.0	11.5	良好

【0061】表1、表2より明らかなように、本実施例のめっき浴は、比較例のものに比べてめっき速度が向上しており、11.5重量%以上の高いリン含有率を示していることが分かる。また、本実施例のめっき浴は、浴安定性も優れていた。

【0062】実施例22～25

96%純度のアルミナ板を常法によってエッチングし、Pdコロイドを吸着させ、さらに活性化処理を行った後、この試料に本実施例にかかるめっき浴を用いて95℃で1hrめっきを行った。

【0063】めっき浴組成としては、NiSO<sub>4</sub> 0.0

8モル/l、次亜リン酸ナトリウム0.3モル/l、硝酸鉛(Pbとして0.5ppm)、および表3に示すような錯化剤と硫酸塩よりなる(実施例22～25)。また、比較のため、上記浴組成で硫酸塩を添加せず、それ以外は上記浴組成と同様なめっき浴(比較例17～20)を使用してめっきした。

【0064】上記めっき浴を使用した際のめっき速度、めっき皮膜中のリン含有率、めっき電位、および浴安定性を測定、評価した。その結果を表3に示す。

【0065】

【表3】

	錯化剤(モル/l)	硫酸塩(モル/l)	めっき速度 ( $\mu\text{m/hr}$ )	めっき皮膜中の P含有量(wt%)	めっき電位 (vs SCE)	浴安定性
実施例22	グリシン 0.12	硫酸ナトリウム 0.4	6.1	12.5	-0.592	良好
比較例17	グリシン 0.12	—	4.6	12.2	-0.583	良好
実施例23	りんご酸 0.08 エチレンジアミン 0.08	硫酸リチウム 0.16	7.8	12.9	-0.626	良好
比較例18	りんご酸 0.08 エチレンジアミン 0.08	—	6.8	12.7	-0.622	良好
実施例24	マロン酸 0.24 エチレンジアミン 0.02	硫酸ナトリウム 0.4	14.0	12.1	-0.652	良好
比較例19	マロン酸 0.24 エチレンジアミン 0.02	—	10.8	12.8	-0.650	良好
実施例25	りんご酸 0.16	硫酸ナトリウム 0.4	11.5	12.1	-0.632	良好
比較例20	りんご酸 0.16	—	4.9	12.0	-0.616	良好

【0066】表3より明らかなように、本実施例のめっき浴は、比較例のものに比べてめっき速度が向上し、めっき電位は数〜数十mV卑に移行し、硫酸塩の触媒効果を示した。また、リン含有率も高い値を示していた。

【0067】実施例26〜28

片面銅張りエポキシガラス積層板の試料に本実施例にかかるめっき浴を用い、アルミニウム線を接触して反応を開始し、pHを4〜6に変えて、95℃で1hrめっきを行った。

【0068】めっき浴組成としては、NiSO<sub>4</sub> 0.08モル/l、硝酸鉛(Pbとして0.5ppm)、LiSO<sub>4</sub> 0.4モル/l、およびりんご酸、マロン酸、クエン酸のうちのいずれか0.12モル/lよりなる(実施例26〜28)。

【0069】また、比較のため、上記浴組成でLiSO<sub>4</sub>を添加せず、それ以外は上記浴組成と同様なめっき浴(比較例21〜23)を使用してめっきした。

【0070】上記めっき浴を使用した際のめっき速度を測定した。その結果を図8(りんご酸添加浴)、図9(マロン酸添加浴)、図10(クエン酸添加浴)に示す。

【0071】図8〜図10より明らかなように、本実施例のめっき浴は、比較例のものに比べてめっき速度が向

上していることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【図1】無電解めっきにおける混成電位説を説明するための反応座標を示す線図

【図2】無電解めっきにおける混成電位説を説明するための反応座標を示す線図

【図3】無電解めっきにおける混成電位説を説明するための反応座標を示す線図

【図4】実施例におけるめっき浴での硫酸塩添加量とめっき速度との関係を示す線図

【図5】実施例におけるめっき浴での硫酸塩添加量とめっき皮膜のリン含有率の関係を示す線図

【図6】実施例におけるめっき浴でのりんご酸添加量とめっき速度との関係を示す線図

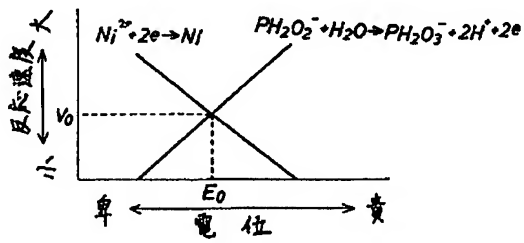
【図7】実施例におけるめっき浴でのりんご酸添加量とめっき皮膜のリン含有率の関係を示す線図

【図8】実施例におけるめっき浴でのpHとめっき速度との関係を示す線図

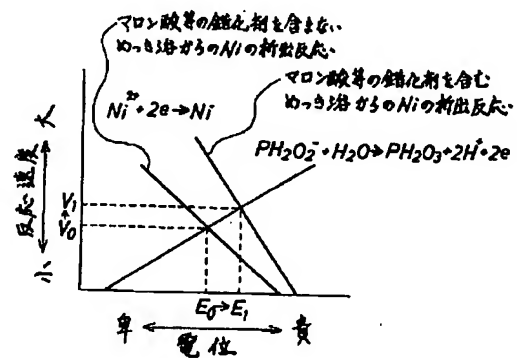
【図9】実施例におけるめっき浴でのpHとめっき速度との関係を示す線図

【図10】実施例におけるめっき浴でのpHとめっき速度との関係を示す線図

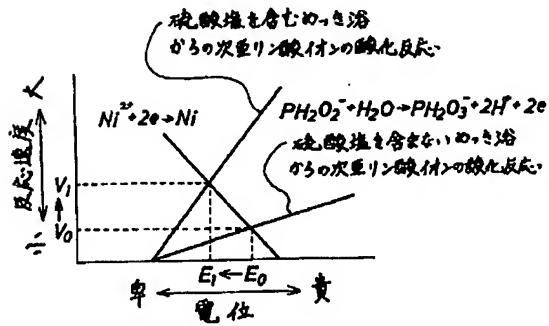
【図1】



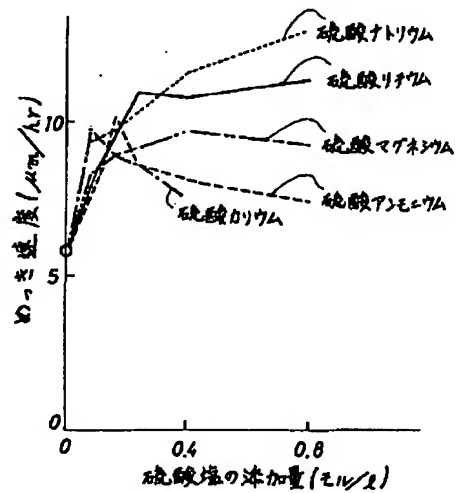
【図2】



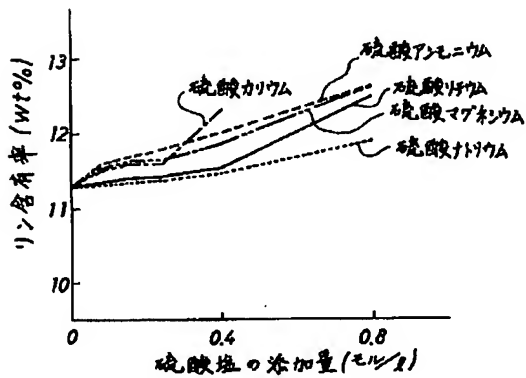
【図3】



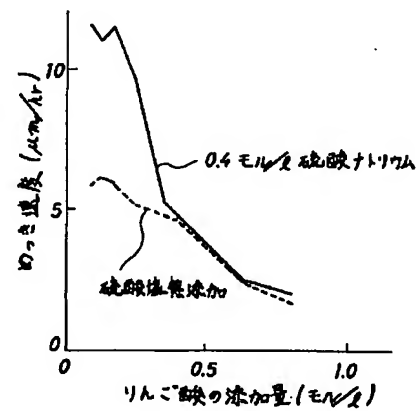
【図4】



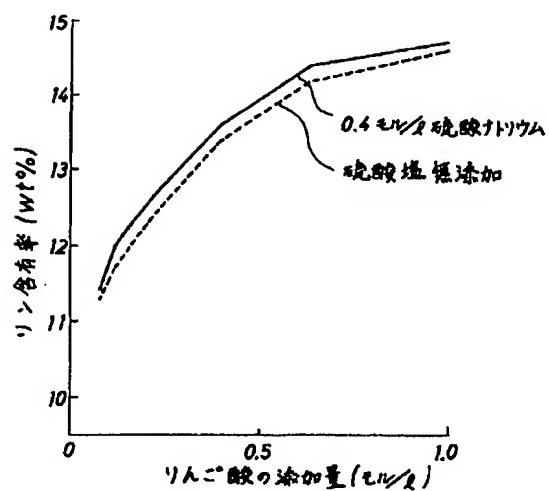
【図5】



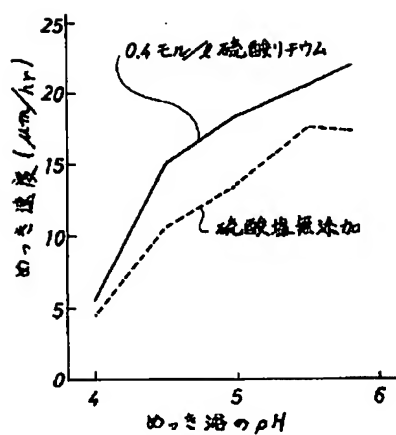
【図6】



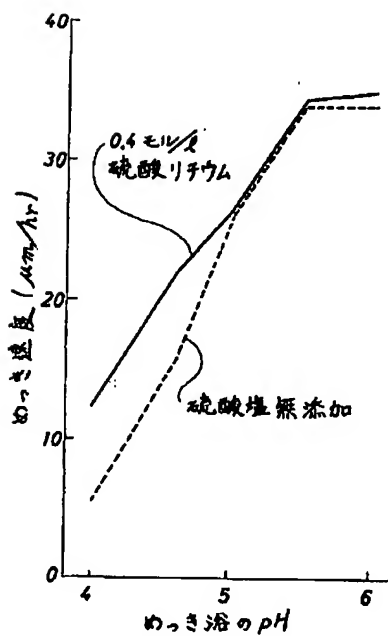
【図7】



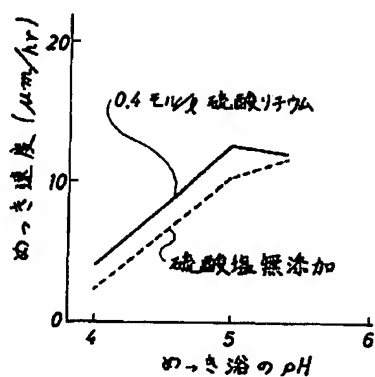
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 千種 康一

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内